

10 Rec

125 JUN 2004

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

500422

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/057738 A1(51) 国際特許分類: C08F 2/22, 2/44,
C09J 7/02, 133/04, 151/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13859

(22) 国際出願日: 2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-400809
2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クラリアント
インターナショナルリミテッド (CLARIANT
INTERNATIONAL LTD.) [CH/CH]; CH-4132 ムッテン
ツ1、ロートハウスシュトラッセ 61 Muttens (CH).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉村 延能

(YOSHIMURA, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒437-1412 静岡県
小笠郡 大東町 千浜 3 5 3-7 クラリアントポリ
マー株式会社 静岡研究所内 Shizuoka (JP). 森谷 勇治
(MORIYA, Yuji) [JP/JP]; 〒437-0125 静岡県 袋井市 上
山梨 1 5 6 3-1 ブライトタウン 3-1 0 2 Shizuoka
(JP).(74) 代理人: 吉武 賢次, 外 (YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒
100-0005 東京都 千代田区 丸の内三丁目 2 番 3 号 富
士ビル 3 2 3 号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SYNTHETIC RESIN EMULSION, EASILY WATER-SWELLABLE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITIONS CONTAINING THE SAME AND PROCESS FOR PRODUCTION OF THE EMULSION

(54) 発明の名称: 合成樹脂エマルジョン、それを含んでなる易水膨潤性粘着剤組成物、および合成樹脂エマルジョンの製造方法

(57) Abstract: A synthetic resin emulsion containing polymer particles having core-shell structure wherein the shell is made of a copolymer of an unsaturated carboxylic acid and a hydrophilic comonomer and the core is made of a copolymer produced from a monomer mixture consisting of a radical-polymerizable main monomer and a radical-polymerizable functional monomer which are so selected as to form a copolymer having a glass transition temperature (T_g) of -20°C or below, characterized by being produced by adding the above monomer mixture for core formation and a pH regulator to an aqueous copolymer solution which is obtained by copolymerizing an unsaturated carboxylic acid with a hydrophilic comonomer in an aqueous medium and is not neutralized and then polymerizing the monomer mixture. The use of the synthetic resin emulsion gives pressure-sensitive adhesives which are excellent in pressure-sensitive adhesion properties such as bond strength, cohesive force, and tack and can be easily swelled in water even without alkali treatment.

[続葉有]

WO 03/057738 A1



(57) 要約:

本発明による合成樹脂エマルジョンは、コア・シェル構造を有する重合体粒子を含有する合成樹脂エマルジョンであって、シェルが、不飽和カルボン酸と親水性モノマーとの共重合体からなり、コアが、重合後に得られる共重合体のガラス転移点（ T_g ）が -20°C 以下となるようにモノマーが選択された、ラジカル重合性主モノマーとラジカル重合性官能性モノマーとからなるモノマー混合物の共重合体からなり、かつ、不飽和カルボン酸と親水性モノマーとを水性媒体中において重合させることにより得られる共重合体水溶液であって中和していない水溶液に、コア形成に用いられる前記モノマー混合物と、 pH 調整剤とを添加し、重合反応を行うことにより得られることを特徴とするものである。本発明による合成樹脂エマルジョンを用いることによって、接着力、凝集力、およびタック等の粘着物性に優れ、かつ、アルカリ処理しなくとも容易に水に膨潤し得る粘着剤を提供することができる。

明 細 書

合成樹脂エマルジョン、それを含んでなる易水膨潤性粘着剤組成物、
および合成樹脂エマルジョンの製造方法

[発 明 の 背 景]

発明の分野

本発明は、易水膨潤粘着剤用の合成樹脂エマルジョン、およびそれを含んでなる易水膨潤粘着剤組成物並びに該合成樹脂エマルジョンの製造方法に関する。この易水膨潤性粘着剤組成物は、ラベル、テープ、建材、包装材料、およびエレクトロニクス材料などの用途に好適に用いられる。

背景技術

従来から、粘着剤の成分として、一般的に、天然ゴムおよび合成ゴム等の弾性体、またはアクリル系樹脂が使用されている。粘着ラベル、シートおよびテープ類は、これらを支持体面に適用して形成される。このような粘着ラベル、シートおよびテープ類は、常温において指圧程度の圧力で物体面に接着が容易であるため、各種用途において幅広く普及している。

例えば、瓶、缶、またはプラスチック等の被着体に、これらの粘着ラベル、テープ等が貼付られる。このような被着体は、しばしば使用後に回収されてリサイクルされる。しかしながら、被着体に貼付られた粘着ラベル等は、リサイクル過程において再利用の障害となる場合がある。

一時的に粘着ラベル、テープ等を使用し、使用後は速やかに、このラベル、テープ等を被着体から剥離することが望まれる用途もある。例えば、エレクトロニクス材料であるシリコンウエハの裏面研磨のために、ウエハを支持してかつ表面のパターンを保護するために粘着シートが使用されている。この粘着シートは、ウエハ研磨後、ウエハより剥離されるが、このとき、粘着剤がその表面パターンに糊残りしないことが求められる。

衛生用品においても粘着シートが使用されている。この用途に用いられる粘着シートは、水洗しても容易に汚水処理ができることが求められている。

最近では、リサイクルの際に、アルカリ水処理によって粘着剤を分散または溶解させることができる各種のアルカリ膨潤性粘着剤が実用化されている。しかしながら、このような粘着剤の処理に必要なアルカリ水処理は、環境に悪影響を与える可能性がある。また、エレクトロニクス材料や衛生用品用の粘着シートでは、そのようなアルカリ処理を行うこと自体が困難である。

このため、アルカリや酸を使わずに、水を用いることによって容易に被着体から剥離し、溶解または分散することができる粘着剤が望まれている。環境問題の点からも、そのような粘着剤は、水系の粘着剤であることが望ましい。

従来、水系粘着剤としては、乳化剤を用いてアクリルモノマー等を重合した合成樹脂エマルジョンが多く用いられている。このような合成樹脂エマルジョンは、ポリマーの分子量が比較的大きいため、水系粘着剤の中では良好な耐水性を示す。このため、乾燥後の皮膜は水では容易に膨潤しないという特性を有している。したがって、このような合成樹脂エマルジョンからなるポリマーを水膨潤性にするために、親水性の界面活性剤を大量に使用したり、またはポリビニルアルコールやセルロースエーテルなどの水溶性高分子を添加したりすることが通常行われている。

しかしながら、界面活性剤を多量に使用すると、界面活性剤がポリマーを可塑化させて経時的に粘着物性が変化してしまうことがある。また、水溶性高分子を大量に用いると、粘着剤の粘度が高くなったり、水溶性高分子が凝集剤として働いて貯蔵安定性を低下させたり、または、構造粘性を持ち塗工性が悪くなったりするということがある。

また、溶液重合により形成したカルボキシル基を多く含むポリマーをアルカリ水溶液により水溶性ポリマーとして、これを乳化剤として乳化重合を行うという手段も多く実施されている。

しかしながら、このようにして得られたポリマーは、アルカリ条件下でしか水膨潤しない上に、重合工程が、溶液重合後にアルカリ水溶液化しさらに乳化重合を行うこととなり、操作が煩雑である。また、溶液重合の際に使用した溶剤が合成樹脂エマルジョン中に残留しているという問題もある。

したがって、粘着剤として求められる接着力、凝集力、タック等の基本的粘着

物性に優れ、かつ、アルカリ処理しなくとも、容易に水に膨潤し得る粘着剤組成物が望まれていた。

[発明の概要]

本発明者等は、今般、不飽和カルボン酸と親水性モノマーを重合して得られるシェルと、そのシェルの存在下で重合されたコアとからなるコア・シェル構造を有する重合体粒子を含有する合成樹脂エマルジョンを、粘着剤組成物の主成分として用いると、得られた粘着剤組成物は、基本的粘着物性に優れ、かつ容易に水に膨潤させることができることを見出した。また、この合成樹脂エマルジョンを調製するに際しては、得られるシェルの共重合体溶液を中和することなく、次のコアの共重合体重合過程に使用することが有利であることを見出した。また、コアの重合に用いられるモノマーとしては、その重合後のガラス転移点 (T_g) が -20°C 以下になるように選択したものを使用することが有利であることを見出した。本発明はこれらの知見に基づくものである。

したがって、本発明は、接着力、凝集力、およびタック等の粘着物性に優れ、かつ、アルカリ処理を行わなくとも容易に水に膨潤し得る粘着剤組成物を形成できる合成樹脂エマルジョンの提供をその目的としている。

そして、本発明による合成樹脂エマルジョンは、コア・シェル構造を有する重合体粒子を含有する合成樹脂エマルジョンであって、

シェルが、不飽和カルボン酸と親水性モノマーとの共重合体からなり、

コアが、重合後に得られる共重合体のガラス転移点 (T_g) が -20°C 以下となるようにモノマーが選択された、ラジカル重合性主モノマーとラジカル重合性官能性モノマーとからなるモノマー混合物の共重合体からなり、かつ

不飽和カルボン酸と親水性モノマーとを水性媒体中において重合させることにより得られる共重合体水溶液であって中和していない水溶液に、コアの形成に用いられる前記モノマー混合物と、pH調整剤とを添加し、重合反応を行うことにより得られることを特徴とするものである。

この合成樹脂エマルジョンは、好ましくは易水膨潤性粘着剤組成物の主成分として用いられる。

また、本発明による易水膨潤性粘着剤組成物は、前記合成樹脂エマルジョンを主成分として含んでなるものである。

本発明の別の態様によれば、シェルが不飽和カルボン酸と親水性モノマーとの共重合体からなり、かつコアがラジカル重合性主モノマーとラジカル重合性官能性モノマーとからなるモノマー混合物の共重合体からなるコア・シェル構造を有する重合体粒子を含有する合成樹脂エマルジョンの製造方法であって、

不飽和カルボン酸と親水性モノマーとを用意し、これらを水性媒体中において重合させることにより共重合体水溶液を得、該共重合体水溶液を中和することなく、ここに、コアの形成に用いられる前記モノマー混合物とpH調整剤とを添加し、乳化重合反応を行って、合成樹脂エマルジョンを得る（ここで、前記モノマー混合物は、それを重合した後に得られる共重合体のガラス転移点（ T_g ）が -20°C 以下となるように選択されたモノマーからなる）、ことを含んでなる方法が提供される。

本発明による合成樹脂エマルジョンは、そのコア・シェル構造に含まれるシェルが、乳化剤としても機能すると考えられるので、他の界面活性剤や保護コロイド等を多量に用いなくとも、良好な重合安定性を示す。このため、使用により弊害を引きこすことがある界面活性剤や保護コロイド等の使用を回避もしくはその使用量を減少させることができる。また、本発明による合成樹脂エマルジョンを用いた粘着剤組成物は、接着力、凝集力、タックの粘着物性に優れ、かつ水により容易に膨潤し、分散または溶解させることができるものである。このため、被着体をリサイクルし易く、また、一時的に粘着ラベルやシートを使用し、その後剥離したとき、被着体表面に残った粘着剤組成物を容易に除去することが可能となる。

[発明の具体的説明]

合成樹脂エマルジョン

本発明による合成樹脂エマルジョンは、易水膨潤性粘着剤組成物の主成分として好適に用いられるものであって、コア・シェル構造を有する重合体粒子を含有するものである。ここで、易水膨潤性とは、水を合成樹脂エマルジョンに適用す

ると、容易に膨潤することとなる性質をいう。また、コア・シェル構造を有する重合体粒子とは、中心となるコア部と、それを覆う形で存在するシェル部とからなる重合体の粒子であって、シェル部はコア部を必ずしも完全に覆っている必要はなく、コア部の一部を覆っている場合も包含する。

本発明によるコア・シェル構造を有する重合体粒子を含有する合成樹脂エマルジョンは、まず、不飽和カルボン酸と親水性モノマーとを用意し、これらを水性媒体中において重合させることによりシェルとなる共重合体の水溶液を得、次いで、該共重合体水溶液を中和することなく、ここに、コアとなる共重合体を形成するためのモノマー混合物とpH調整剤とを添加し、ここで重合反応を行うことにより得ることができる。ここで、前記モノマー混合物は、それを重合した後得られる共重合体のガラス転移点（ T_g ）が -20°C 以下となるように選択されたモノマーからなる。

すなわち、本発明においては、シェルとなる共重合体（水溶性ポリマー）は重合初期に形成され、水溶性ポリマーとして重合系に存在する。そして、その水溶性ポリマー水溶液の存在下で、重合後の T_g が -20°C 以下になるように調整した単量体組成物を添加し重合を進行させる。この際、シェルとなる水溶性ポリマーは、重合系の中で乳化剤としても機能して重合が進行すると考えられる。最終的に、コアとなる共重合体を、シェルとなる水溶性ポリマーが覆った、所謂コア・シェル構造を有する粒子が形成されることとなる。

シェル

本発明において、コア・シェル構造を有する重合体粒子のシェルは、不飽和カルボン酸と親水性モノマーとの共重合体からなる。すなわち、シェルとなる共重合体（以下でシェルポリマーということがある）は、不飽和カルボン酸と親水性モノマーとを水性媒体中において重合開始剤の存在下において重合反応させることにより得られる。

不飽和カルボン酸

本発明において使用可能な不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、および、マレイン酸等が挙げられる。

本発明においては、アクリル酸、またはメタクリル酸が好ましく、アクリル酸が特に好ましい。アクリル酸は、他のモノマーとの反応性が良好であり、重合時の安定性付与に寄与し、また、水に対する溶解性と粘着物性とのバランス調整という観点からも有利である。

本発明において、不飽和カルボン酸の使用量は、コア・シェルを含めた全単量体に対して好ましくは1～50重量%であり、より好ましくは2～30重量%である。前記範囲内であると、水による膨潤性が良好となり、また、水分に対する感受性が低下して、日常での使用時に粘着物性の変化が少なくなるので好ましい。

親水性モノマー

本発明において使用可能な親水性モノマーとしては、前記不飽和カルボン酸以外のものであって、その水への溶解度が水100gに対して2g以上のものが好適に用いられる。このような親水性モノマーとしては、具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエステル、側鎖にn個のオキシエチレン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、N-メチロールアクリルアミド、アルコキシメチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ダイアセトンアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、含リン酸基含有モノマー等が挙げられる。

本発明においては、該親水性モノマーとしては、不飽和カルボン酸との共重合性、および易水膨潤性の観点から、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエステルが好ましく、この中でも(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルが特に好適に用いられる。

本発明において、該親水性モノマーの使用量は、コア・シェルを含めた全単量体に対して好ましくは1～50重量%であり、より好ましくは3～30重量%である。該使用量が前記範囲内であると、重合時の安定性や水に対しての膨潤性が良好であり、また、重合時の粘度が著しく高くなることを回避でき、安定性の良いものが得られ、かつ安定な粘着性能を得ることが可能となる。

重合開始剤

不飽和カルボン酸と親水性モノマーとを水性媒体中において重合させるために用いられる重合開始剤としては、通常の水系の重合に用いられるものであれば

特に制限はなく、慣用の重合開始剤を適宜選択することができる。

そのような重合開始剤としては、例えば、熱または還元性物質によってラジカル分解して単量体の付加重合を進行させるものであって、水溶性または油溶性の過硫酸塩、過酸化物またはアゾビス化合物などが挙げられる。具体的には、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、 α -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、アゾビスイソブチルニトリル (AIBN) などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

またこれらの重合開始剤には、所望により遷移金属イオンを併用してもよい。このような遷移金属イオンとしては、例えば、硫酸第二鉄、塩化第二銅、または塩化第二鉄などが好ましい。

シェルとなる共重合体の重合過程を具体例を挙げて説明すると、以下の通りである。まず、シェルとなる共重合体を得るための重合は、反応缶に水性媒体を仕込んだ後、加熱し、次に不飽和カルボン酸と親水性モノマーとをそこに添加し、さらに加熱して適宜重合開始剤を加えて、重合反応を進行させる。これにより、透明な水溶性ポリマーが溶解または分散した状態で水中に存在する水溶液（重合体水溶液）が得られる。なお、ここで使用可能な水性媒体としては、例えば、水、水とエタノールなどのアルコール類との混合物等が挙げられる。得られた重合体水溶液は中和を行わず、次のコアとなるポリマーの重合の工程に使用される。

コア

本発明において、コア・シェル構造を有する重合体粒子のコアは、ラジカル重合性主モノマーとラジカル重合性官能性モノマーとからなるモノマー混合物の共重合体であって、そのガラス転移点 (T_g) が -20°C 以下となる共重合体からなるものである。このため、前記モノマー混合物のモノマーは、重合後に得られる共重合体の T_g が -20°C 以下となるように選択されたものである。

すなわち、コアとなる共重合体（以下でコアポリマーということがある）は、前記したようにシェルとなる共重合体を重合し、この共重合体の水溶液を中和せずに（すなわち、未中和のままで）、この水溶液に、前記モノマー混合物とさらに pH 調整剤とを加えて乳化重合させることにより形成される。

すなわち、本発明においては、シェルを形成する共重合体（水溶性ポリマー）の水溶液が未中和の状態のままで、その存在下においてコアポリマーの重合を開始する。このように該共重合体水溶液を中和する過程を経ずに、該共重合体水溶液を、引き続き行われる次のコア形成工程に使用することとするのは、中和過程を行わないことにより、共重合体（水溶性ポリマー）水溶液のpHを酸性領域、好ましくはpH7以下に保持することができ、これによって、重合反応を安定的に進行できるためである。これにより、重合中にポリマー成分中の一部のみが、乳化重合時に添加されるpH調整剤により中和されるため、重合系の反応性を損なわないで重合安定性（または貯蔵安定性）のみを改善できると考えられる。

また、コアとなる共重合体を形成するための乳化重合は、シェルポリマーの形成後直ちに行うことが好ましい。これにより、最初の重合で形成された水溶性ポリマーが単独で存在すること無く、コアポリマー成分とも一部共重合するため、造膜後の皮膜中に水溶性ポリマーを適度に介在させることができることとなり、より膨潤し易くすることができる。

本発明において、コアとなる共重合体を形成するために使用されるモノマーとしては、通常の乳化重合に用いられるラジカル重合性不飽和単量体であれば特に制限なくラジカル重合性の不飽和単量体であればいずれのものも使用可能であるが、本発明においては典型的には、ラジカル重合性主モノマーとラジカル重合性官能性モノマーとからなるモノマー混合物が使用される。なおここで、ラジカル重合性主モノマーとは、コアポリマーの主成分となるモノマーであって、ラジカル重合性を有するものをいう。また、ラジカル重合性官能性モノマーとは、コアポリマーを変性してさらなる機能を付与することができる官能性モノマーであって、ラジカル重合性を有するものをいう。

ラジカル重合性主モノマー

本発明において使用可能なラジカル重合性主モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル、オレフィン、ビニルエステル、芳香族ビニル化合物などが挙げられる。

より具体的には、該ラジカル重合性主モノマーとしての、（メタ）アクリル酸アルキルエステルまたは（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステルとしては、

メチル、エチル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、プロピル、2-エチルヘキシル、オクチルなどのアルキル基の炭素数が1~12の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。該オレフィンとしては、エチレン、プロピレンが挙げられる。該ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、分岐カルボン酸のビニルエステル、ラウリン酸ビニルなどが挙げられる。該芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、該主モノマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル、スチレン、または分岐カルボン酸のビニルエステルが好ましい。これらは、単独種で使用してもよいが、2種以上を組合せて使用することが好ましい。

具体例を挙げると、2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの組み合わせ、2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレンの組み合わせ、分岐カルボン酸のビニルエステルとメタアクリル酸アスキスエステルの組み合わせが、耐候性、重合安定性などの点から好ましい。

本発明のより好ましい態様によれば、該主モノマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキスエステルを2種以上組み合わせて使用する。具体的には、アクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸ブチル/メタクリル酸メチルの組み合わせ、または、アクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸メチルの組み合わせが好適なものとして挙げられる。このような組合せが好ましいのは、コアとなる共重合体のガラス転移点(T_g)を -20°C 以下に調整することができて、かつ、粘着諸物性の向上の観点からも有利であるからである。

本発明において、ラジカル重合性主モノマーの使用量は、コア・シェルを含めた全単量体に対して好ましくは20~97重量%であり、より好ましくは50~93重量%である。前記使用量が、20重量%より多いと粘着剤組成物として十分な粘着性を確保する上で好ましく、97重量%より少ないと疎水性が大きくなり過ぎないので十分な水膨潤性を得ることができる。

ラジカル重合性官能性モノマー

本発明において使用可能なラジカル重合性官能性モノマーとしては、合成樹脂

を変性して貯蔵安定性、耐水性、耐薬品性、耐候性、接着性などの機能を付与するものが典型的である。

このような官能性モノマーとしては、例えば、貯蔵安定性や接着性を改善するエチレン性不飽和カルボン酸；耐水性、耐候性、耐薬品性、接着性などを改善するラジカル重合性不飽和結合を2以上有するいわゆる架橋性モノマー；アルコキシシリル基、アミド基、ニトリル基、ヒドロキシシル基、グリシジル基、メチロール基、カルボニル基、第4級アンモニウム塩、エチレンオキサイド鎖、塩素を側鎖に有するモノマー等が挙げられる。

具体例を挙げると、前記エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸などが挙げられる。

前記ラジカル重合性不飽和結合を2以上有する架橋性モノマーとしては、ジビニル化合物、ジ（メタ）アクリレート化合物、トリ（メタ）アクリレート化合物、テトラ（メタ）アクリレート化合物、ジアリル化合物、トリアリル化合物、テトラアリル化合物などが挙げられ、より具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルアジペート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3-ブチルジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリットトリ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルジシアヌレート、テトラアリルオキシエタンなどが挙げられる。

その他の官能性モノマーの具体例としては、下記のものが挙げられる。

アルコキシシリル基を有するモノマーとして、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。ヒドロキシシル基を有するモノマーとしては、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレートなど

が挙げられる。アミド基を有するモノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられる。ニトリル基を有するモノマーとしては、アクリロニトリルなどが挙げられる。塩素を側鎖に有するモノマーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられる。グリシジル基を有するモノマーとしては、グリシジルメタアクリレート、グリシジルアクリレートが挙げられる。メチロール基を有するモノマーとしては、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。カルボニル基を有するモノマーとしては、アセトアセトキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

本発明において、該官能性モノマーとしては、エチレン性不飽和カルボン酸が好ましい。該官能性モノマーとしてエチレン性不飽和カルボン酸を使用すると、その存在により、シェルのみならずコアのポリマーも容易に水膨潤させることができる。

本発明において、該官能性モノマーとして不飽和カルボン酸を使用したときのその使用量は、コア・シェルを含めた全単量体に対して好ましくは1～50重量%であり、より好ましくは2～30重量%である。該使用量が、1重量%より多いとコアポリマーの水膨潤性を維持することができ、50重量%より少ないと得られるエマルジョンの粘度を好適なレベルにすることができ、また十分な粘着力を得る上で好ましい。

コアとなる共重合体を形成するモノマーの添加方法としては、全量を一括で反応缶に添加するバッチ重合方法、単量体を滴下しながら添加する滴下方法、単量体を界面活性剤（または乳化剤）で乳化しておいて滴下する乳化モノマー滴下方法などが挙げられる。

本発明においては、滴下方法、または乳化モノマー滴下方法が好ましく用いられる。

本発明は、合成樹脂エマルジョンの製造において、コアとなる共重合体を形成するモノマーを滴下する際に、pH調整剤を合わせて添加することを特徴とする。

このようにpH調整剤を、コア形成のためのモノマーと共に添加すると、コアポリマーの重合中にpH調整剤を添加することとなるため、粒子の内部から均一的に部分中和されることとなる。その結果、造膜後の皮膜が、未中和のものや後

中和した場合のものに比べて水に対する感受性が高くなる。また、シェルを形成する共重合体（水溶性ポリマー）水溶液を中和して重合した場合のものに比べて、シェルポリマーとコアポリマーの共重合性が損なわれることがなく、親水性成分が適宜にポリマー中に取り込まれることとなる。このため、該皮膜の水に対する膨潤性（感受性）がさらに向上する。

本発明において使用可能なpH調整剤としては、例えば、アルカリ金属塩、アンモニア、アミンなどが挙げられる。

本発明において、pH調整剤の使用量は、コア・シェルを含めた全不飽和カルボン酸に対して好ましくは1～75重量%であり、より好ましくは3～50重量%である。該使用量が、1重量%より多いと不飽和カルボン酸を中和する上で好ましく、また水膨潤性を確保する上で好ましい。該使用量が、75重量%より少ないと中和後のエマルジョンの粘度を好適なレベルにして、エマルジョンを用いた作業の作業性を向上させることができ、また、空気中の水分に対する感受性を抑えて、使用時の物性を安定させることができる。

他の成分

本発明において、コアとなる共重合体を形成するために行われる重合は、前記したモノマー混合物およびpH調整剤に加えて、公知の他の成分をさらに添加した水性媒体中において行ってもよい。このような他の成分としては、例えば、界面活性剤、および／または重合開始剤が使用できる。さらに、保護コロイド、連鎖移動剤、紫外線吸収剤、光酸化防止剤等も必要に応じて使用することができる。

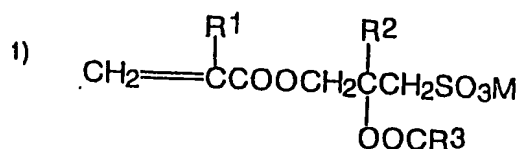
本発明において、界面活性剤は、乳化重合の際の補助乳化剤として機能できるものである。本発明において使用可能な界面活性剤としては、具体的には、慣用のアニオン性、カチオン性またはノニオン性の界面活性剤が挙げられる。

具体例を挙げると、アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルスルホン酸ソーダ、およびポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸ソーダ等が挙げられる。

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型、ポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレングリコール型のもの等が挙げられる。

さらに本発明においては、該界面活性剤として、分子内にラジカル重合可能な不飽和基を少なくとも1個有するラジカル重合性界面活性剤を使用することもできる。ラジカル重合性界面活性剤は、その重合性不飽和結合の存在により、ポリマー成分と化学結合しており、フィルムを形成したときに遊離性の界面活性剤として粘着剤表面にブリードアウトすることがないとされている。このため、粘着物性が経時的に変化することを抑制できるので、該界面活性剤は本発明において好ましく使用できる。

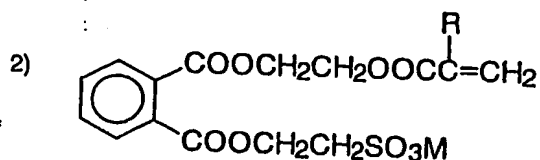
ラジカル重合性界面活性剤としては、公知の物質中から適宜選択することができ、例えばアニオン性、ノニオン性のものなどが挙げられる。その具体例としては、以下に示す化合物1)～15)が挙げられる。



$\text{R}^1, \text{R}^2: \text{H}, \text{CH}_3$

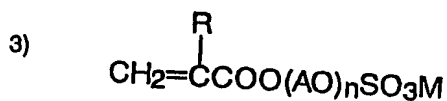
$\text{R}^3: \text{C}_{7-21}$ のアルキル, アルケニル基

M : アルカリ金属, アンモニウム基、
(特開昭54-144317号公報参照)、



$\text{R}: \text{H}, \text{CH}_3$

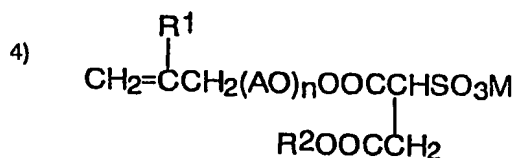
M : アルカリ金属, アンモニウム基, アミン、
(特開昭55-115419号公報参照)、



$\text{R}: \text{H}, \text{CH}_3, \text{A}: \text{アルキレン基、}$

$n: 2$ 以上の整数、

M : 1価, 2価の陽イオン、
(特開昭62-34947号公報参照)、



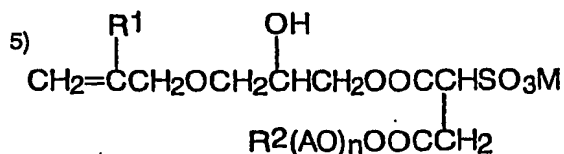
$\text{R}^1: \text{H}, \text{CH}_3$

R^2 : 非置換または置換炭化水素基等、

$\text{A}: \text{C}_{2-4}$ のアルキレン基, 置換アルキレン基、

$n: 0$, 正数、

(特公昭49-46291号公報参照)、



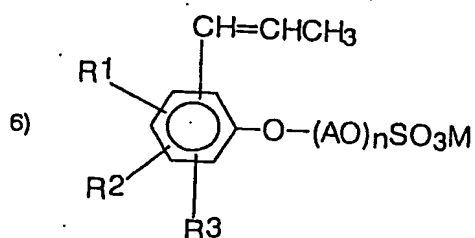
$\text{R}^1: \text{H}, \text{CH}_3$ 、

R^2 : 非置換または置換炭化水素基, アミノ基等、

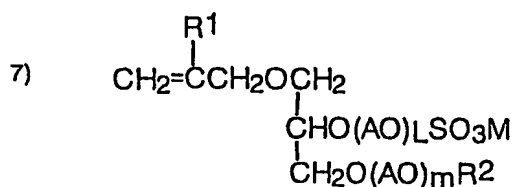
$\text{A}: \text{C}_{2-4}$ のアルキレン基、 $n: 0 \sim 100$ 、

M : 1価, 2価の陽イオン、

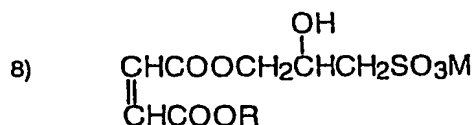
(特開昭58-203960号公報参照)、



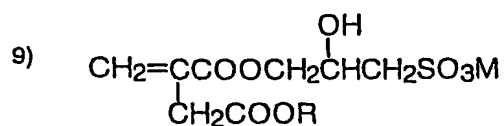
R^1 : C_{6-18} のアルキル基等、
 R^2 : H, C_{6-18} のアルキル基等、
 R^3 : H, プロペニル基、
 A : C_{2-4} のアルキレン基, 置換アルキレン基、
 M : アルカリ金属等、
 n : 1~200、
 (特開平4-53802号公報参照)



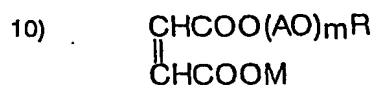
R^1 : H, CH_3 , R^2 : C_{8-24} の炭化水素基等、
 A : C_{2-4} のアルキレン基、
 M : H, アルカリ金属, アルカリ土類金属、
 アンモニウム基等、
 L : 0~20、
 m : 0~50、
 (特開昭62-104802号公報参照)、



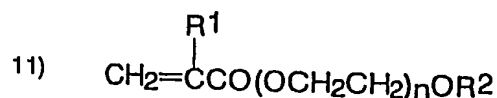
R : C_{8-22} の炭化水素基、
 M : アルカリ金属, アンモニウム基、
 (特開昭49-40388号公報参照)、



R : C_{8-22} の炭化水素基、
 M : アルカリ金属, アンモニウム基、
 (特開昭49-40388号公報参照)、

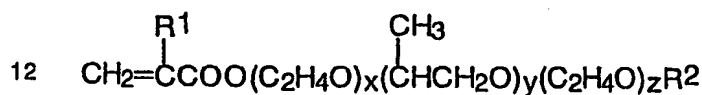


R : アルキル, アルキルフェニル、 A : エチレン、
 M : アンモニウム, アミン, アルカリ金属、
 m : 9, 12, 14, 28 (実施例)、
 (特開昭52-134658号公報参照)、



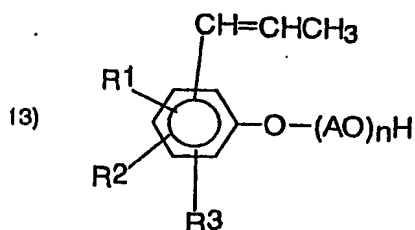
R^1 : H, CH_3 , R^2 : H, CH_3 ,
 $-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_m-\text{H}$,
 n : 4~30、

(特開昭53-126093号公報参照)、



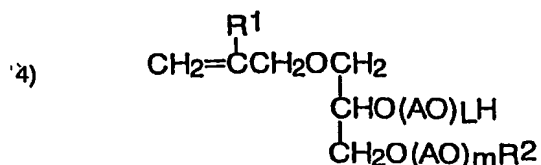
R^1, R^2 : H, CH_3 , x : 0~100、
 y : 0~100、 z : 0~100、
 $1 \leq x+y+z \leq 100$ 、

(特開昭56-28208号公報参照)、



R^1 : $\text{C}_{6\sim 18}$ のアルキル基等、
 R^2 : H, $\text{C}_{6\sim 18}$ のアルキル基等、
 R^3 : H, プロペニル基、
 A : $\text{C}_{2\sim 4}$ のアルキレン基、置換アメキレン基、
 n : 1~200、

(特開平4-50204号公報参照)、

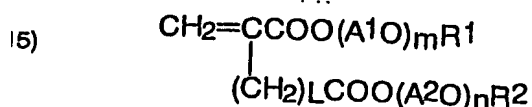


R^1 : H, CH_3 , R^2 : $\text{C}_{8\sim 24}$ の炭化水素基、
アシル基、

A : $\text{C}_{2\sim 4}$ のアルキレン基、

L : 0~100、 m : 0~50、

(特開昭62-104802号公報参照)、



R^1, R^2 : H, $\text{C}_{1\sim 20}$ の炭化水素基、アシル基、
 A^1, A^2 : $\text{C}_{2\sim 4}$ のアルキレン基、置換アルキレン基、
 L : 1, 2、 m, n : 0, 正数、 $m+n \geq 3$ 、
 R^1, R^2 がいずれもHである場合は $m, n \geq 1$ 、

(特開昭50-98484号公報参照)

これらの界面活性剤は、コア重合初期にその全量、または少なくともその一部を共重合体水溶液に滴下してもよく、また、この界面活性剤はコアを形成するために使用されるモノマー混合物と予め混合して、該モノマー混合物を乳化モノマー溶液とし、これを共重合体水溶液に添加して重合反応を行うこととしてもよい。さらに、これらの界面活性剤の添加態様を組み合わせることで界面活性剤の添加を行ってもよい。

なお本発明では、シェルを形成する水溶性ポリマーが乳化剤として機能するので、界面活性剤は補助乳化剤として用いられる。よって、その使用量は通常の乳化重合に用いられる場合に比べ通常少なくなる。

界面活性剤の使用量としては、全単量体に対し0～2重量%程度であることが好ましい。界面活性剤の使用量が、2重量%以下であるとブリードアウトによる被着体汚染など防ぐことができる。

本発明において、重合開始剤は、熱または還元性物質によってラジカル分解して単量体の付加重合を進行させるものであれば特に制限はないが、例えば、水溶性または油溶性の過硫酸塩、過酸化物およびアゾビス化合物などが挙げられる。具体的には例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、過酸化水素、アゾビスイソブチルニトリル（AIBN）などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの重合開始剤は、所望によりさらに遷移金属イオンを併用してもよい。このような遷移金属イオンとしては、硫酸第二鉄、塩化第二銅、または塩化第二鉄などが好適なものとして挙げられる。

本発明において保護コロイドとしては、乳化重合に使用される公知のものであれば特に制限なく使用することができる。具体的には例えば、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、セルロースエーテルおよびその誘導体、澱粉誘導体等が挙げられ、これらは水溶液として使用される。

連鎖移動剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができる。具体的には例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、アセトフェノン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、

フルフラール、ベンズアルデヒド等の炭素数2～8のカルボン酸類、ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、ノルマルメブカプタン、チオグリコール酸、チオグリコール酸オクチル、チオグリセロールなどのメルカプタン類などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

紫外線吸収剤としては、特に制限は無いが、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体のものが好適に使用される。これらの中にはラジカル重合性不飽和結合を有するものもあり、そのようなものは合成樹脂成分に共重合されるので好ましい。

光酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系、またはヒンダードピペリジン系のものが好適に使用することができる。紫外線吸収剤と同様に光酸化防止剤にはラジカル重合性不飽和結合を有するものもあり、そのようなものは合成樹脂成分に共重合されるので好ましい。

ガラス転移点

本発明においては、重合で得られたコアとなる共重合体のガラス転移点（ T_g ）は -20°C 以下であり、好ましくは T_g は -20°C ～ -70°C であり、より好ましくは -40°C ～ -70°C である。 T_g が -20°C より低いと合成樹脂エマルジョンを含んでなる粘着剤組成物が良好なタックを示す。

なおここで、ガラス転移点（ T_g ）とは、合成樹脂エマルジョン中の合成樹脂粒子が堅くて脆いガラス状態から軟らかいゴム状態に相変化を起こす温度をいう。ガラス転移点を確認するには、示差走査熱料計（DSC）のような分析器を用いて測定することによって、容易にその変局点の存在を確認することができる。また、ガラス転移点は、下記Foxの式を用いることにより、単量体組成からポリマーの T_g を容易に類推することができる。

（FOXの式）

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \cdots + W_n/T_{gn}$$

$$W_1 + W_2 + W_3 + \cdots + W_n = 1$$

[式中、

1～nは、正数を意味し、

W_1 、 W_2 、 W_3 、 \dots 、 W_n は、各モノマーの重量分率を意味し、

Tg_1 、 Tg_2 、 Tg_3 、 \dots 、 Tg_n は各ホモポリマーのガラス転移点（絶対温度）を意味する。]

易水膨潤性粘着剤組成物

本発明による易水膨潤性粘着剤組成物は、本発明による合成樹脂エマルジョンを主成分として含んでなるものである。ここで、「主成分として含んでなる」とは、主成分である合成樹脂エマルジョンのみからなる場合を包含することは当然として、該合成樹脂エマルジョンが有する粘着性を滅失させない限りにおいて、他の任意成分を含んでいてもよいことを意味する。したがって、本発明による易水膨潤性粘着剤組成物は前記した合成樹脂エマルジョンを主成分として含んでなるものである限り、慣用の種々の補助成分を含んでなることができる。

このような補助成分としては、例えば、粘着付与樹脂、各種顔料、染料、着色顔料、増粘剤、界面活性剤、分散剤、消泡剤、凍結防止剤、紫外線吸収剤、光酸化防止剤等が挙げられる。

これらの補助剤を粘着剤組成物に配合するにあたっては、これら補助剤を予め配合しておいたもの（顔料ペースト）を別途用意しておき、これを合成樹脂エマルジョンと混合させ配合してもよい。

本発明によれば、粘着剤として使用するための、本発明による合成樹脂エマルジョンの使用が提供される。

本発明による粘着シートは、前記した易水膨潤性粘着剤組成物を基材シート表面に塗布してなるものである。

本発明においては、前記した易水膨潤性粘着剤組成物を基材シートに直接塗布して乾燥させて、粘着シートやラベルとしてもよく、また、一旦セパレーターに塗布して乾燥させ、その後基材にラミネーションすることにより粘着シートやラベルとしてもよい。

本発明において、粘着剤シート等における基材としては、例えば、上質紙、コート紙、クラフト紙、不織布、ユポのような合成紙、およびPET、PP、PEポリ塩化ビニル等のプラスチックフィルム基材等が挙げられる。

このとき塗工は、塗布量が $15 \sim 25 \text{ g/m}^2$ 程度となるように塗工機を調整して行われる。その際の塗工機は、例えば、コンマコーター、ロールコーター、ダイコーターなどの公知のものが使用される。

本発明による粘着剤組成物を塗工した粘着シートやラベルは、接着性、タック、凝集力の粘着物性に優れ、さらに、アルカリを含まない水にも容易に膨潤して被着体に糊残りすることがないため、リサイクル性にも優れたものである。

ここで被着体は、特に限定されないが、例えば、瓶、缶、建材、包装材料、被包装材料、エレクトロニクス材料、衛生用品等の各種のものが挙げられる。

本発明の他の態様によれば、本発明による合成樹脂エマルジョンを用いて、基材と、目的とする被着体とを接着させることを含んでなる接着方法が提供される。

本発明の別の態様によれば、前記した易水膨潤性粘着剤組成物を基材シート表面に塗布して、粘着シートを形成させ、該粘着シートを目的とする被着体に貼り合わせることを含んでなる粘着シートの接着方法が提供される。

本発明の別の好ましい態様によれば、本発明による粘着シートを用意し、該粘着シートを目的とする被着体に貼り合わせることを含んでなる粘着シートの接着方法が提供される。

本発明の更に別の態様によれば、目的とする被着体に貼り合わせられた前記粘着シートの粘着剤組成物塗布部に、水を適用することにより、該粘着剤組成物を膨潤させ、次いで、粘着剤組成物が膨潤化した粘着シートを被着体から剥離させることを含んでなる粘着シートの剥離方法が提供される。なお、この態様において、水という語には、水それ自体の他、少量のアルコール等の溶媒を含む水性媒体も包含される。

[実 施 例]

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

粘着剤組成物の調製

以下の手順に従い合成樹脂エマルジョンを調製し、粘着剤組成物を得た。

粘着剤組成物 A 1 :

温度計、還流冷却器、滴下ロート、窒素導入口、および攪拌機を付けたフラスコに、脱イオン水 100.0 重量部、アクリル酸 3.0 重量部、およびアクリル酸 2-ヒドロキシエチル 9.0 重量部を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら 70℃まで昇温した。その後、過硫酸アンモニウム（重合開始剤）0.5 重量部を添加して重合反応させ、これによりシェルを形成する水溶性ポリマーを形成させた。

次いで、このシェルを形成する水溶性ポリマーの存在下に、アクリル酸ブチル 22.5 重量部と、アクリル酸-2-エチルヘキシル 63.5 重量部と、メタクリル酸 2.0 重量部とからなるモノマー混合物、過硫酸アンモニウム（重合開始剤）0.5 重量部、およびトリエタノールアミン 1.0 重量部を、4 時間かけて攪拌しながら連続滴下した。滴下終了後も 3 時間攪拌を続けて重合反応させて、コアとなるポリマーを形成させ、固形分約 49 重量%のコア・シェル構造を有する合成樹脂エマルジョンである粘着剤組成物（粘着剤組成物 A 1）を得た。

粘着剤組成物 A 2 :

シェルを形成する水溶性ポリマーを重合する際に、アニオン性の重合性乳化剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ソーダ（エチレンオキサイド 20 モル）のベンゼン環にアリル基を付加した化合物（重合性乳化剤 A）0.1 重量部をさらに加えた以外は、粘着剤組成物 A 1 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 A 2 を得た。

粘着剤組成物 A 3 :

シェルを形成する水溶性ポリマーの存在下で、コアとなるポリマーを重合する際に、前記モノマー混合物を、水 20 重量部およびアニオン性の重合性乳化剤 A（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ソーダ（エチレンオキサイド 20 モル）のベンゼン環にアリル基を付加した化合物）0.1 重量部を用いて乳化モノマーとし、これを滴下することとした以外は、粘着剤組成物 A 1 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 A 3 を得た。

粘着剤組成物 A 4 :

シェルを形成する水溶性ポリマーの調製のために使用するモノマーである、アクリル酸およびアクリル酸 2-ヒドロキシエチルの代わりに、メタクリル酸 5 重量部、およびアクリルアミド 7 重量部とを使用し、かつ、重合性乳化剤 A の代わりにアニオン性の重合性乳化剤 B (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ソーダ (エチレンオキサイド 10 モル) のベンゼン環にアリル基を付加した化合物) を使用した以外は、粘着剤組成物 A 3 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 A 4 を得た。

粘着剤組成物 A 5 :

シェルを形成する水溶性ポリマーの調製のために使用するモノマーである、アクリル酸およびアクリル酸 2-ヒドロキシエチル 9.0 重量部の代わりに、メタクリル酸 9 重量部と、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 3 重量部とを使用し、かつ、重合性乳化剤 A の代わりに重合性乳化剤 C (エチレンオキサイド 40 モルのノニオン性ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルのベンゼン環にアリル基を付加させた化合物) を使用した以外は、粘着剤組成物 A 3 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 A 5 を得た。

粘着剤組成物 A 6 :

コアを形成するポリマーの調製のために使用するモノマー混合物を、アクリル酸ブチル 8.1 重量部と、メタクリル酸 2.0 重量部と、アクリル酸メチル 5 重量部とからなるモノマー混合物に変更した以外は、粘着剤組成物 A 1 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 A 6 を得た。

粘着剤組成物 A 7 :

コアを形成するポリマーの調製のために使用するモノマー混合物を、アクリル酸ブチル 33.5 重量部と、アクリル酸-2-エチルヘキシル 30.0 重量部と、メタクリル酸 2.0 重量部と、アクリル酸メチル 22.5 重量部とからなる

モノマー混合物に変更した以外は、粘着剤組成物 A 3 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 A 7 を得た。

粘着剤組成物 A 8 :

シェルを形成する水溶性ポリマーの調製のために使用するモノマーである、アクリル酸 3.0 重量部およびアクリル酸 2-ヒドロキシエチル 9.0 重量部の代わりに、アクリル酸 5.0 重量部、およびメタクリル酸ヒドロキシエチル 7.0 重量部を使用した以外は、粘着剤組成物 A 3 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 A 8 を得た。

粘着剤組成物 A 9 :

シェルを形成する水溶性ポリマーの調製のために使用するモノマーである、アクリル酸 3.0 重量部およびアクリル酸 2-ヒドロキシエチル 9.0 重量部の代わりに、アクリル酸 8.0 重量部、およびメタクリル酸ヒドロキシエチル 4.0 重量部を使用し、かつ、重合性乳化剤 A の使用量を 1.0 重量部に変更した以外は、粘着剤組成物 A 3 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 A 9 を得た。

粘着剤組成物 A 10 :

シェルを形成する水溶性ポリマーの調製のために使用するモノマーである、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 9.0 重量部の代わりに、をメタクリル酸ヒドロキシエチル 9.0 重量部を使用し、かつ、コアを形成するポリマーの調製のために使用するモノマー混合物を、アクリル酸ブチル 60.0 重量部と、アクリル酸-2-エチルヘキシル 12.0 重量部と、メタクリル酸 10.0 重量部とからなるモノマー混合物に変更し、さらに、乳化剤を非反応性乳化剤 D (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (エチレンオキサイド 40 モル) 1.0 重量部に変更した以外は、粘着剤組成物 A 3 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 A 10 を得た。

粘着剤組成物 A 1 1 :

シェルを形成する水溶性ポリマーの調製のために使用するモノマーの内、メタクリル酸ヒドロキシエチルの使用量を 20 重量部に変更し、かつ、pH 調整剤であるトリエタノールアミンの使用量を 1.5 重量部に変更した以外は、粘着剤組成物 A 9 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 A 1 1 を得た。

粘着剤組成物 A 1 2 :

シェルを形成する水溶性ポリマーの調製のために使用するモノマーの内、アクリル酸ヒドロキシエチルの使用量を 20.0 重量部に変更し、かつ、コアを形成するポリマーの調製のために使用するモノマー混合物を、アクリル酸ブチル 39.0 重量部と、アクリル酸-2-エチルヘキシル 18.0 重量部と、メタクリル酸 20.0 重量部とからなるモノマー混合物に変更し、さらに pH 調整剤であるトリエタノールアミンの使用量を 2 重量部に変更した以外は、粘着剤組成物 A 1 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 A 1 2 を得た。

粘着剤組成物 A 1 3 :

コアを形成するポリマーを形成する際に使用される pH 調整剤を、トリエタノールアミンから 25%アンモニア水 4.0 重量部に変更した以外は、粘着剤組成物 A 1 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 A 1 3 を得た。

粘着剤組成物 A 1 4 :

コアを形成するポリマーを形成する際に使用される pH 調整剤を、トリエタノールアミンから水酸化ナトリウム 1.5 重量部に変更した以外は、粘着剤組成物 A 1 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 A 1 4 を得た。

粘着剤組成物 B 1 (比較例) : シェルを形成するポリマーを形成せずに重合する場合

温度計、還流冷却器、滴下ロート、窒素導入口および攪拌機を付けたフラスコに、脱イオン水 80.0 重量部、アニオン性の重合性乳化剤としてポリオキシ

エチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ソーダ（エチレンオキサイド 20 モル）のベンゼン環にアリル基を付加した化合物（重合性乳化剤 A）0.1 重量部を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら 70℃まで昇温した。その後、アクリル酸ブチル 22.5 重量部と、アクリル酸-2-エチルヘキシル 63.5 重量部と、メタクリル酸 2.0 重量部とからなるモノマー混合物を、水 20.0 重量部および重合性乳化剤 A 0.1 重量部を用いて乳化モノマーを形成させた。次に、この乳化モノマーを、過硫酸アンモニウム（重合開始剤）0.5 重量部およびトリエタノールアミン 1.0 重量部とともに 4 時間かけて前記フラスコ中に連続滴下し、滴下終了後も 3 時間攪拌を続けて重合させ、固形分約 46 重量%の合成樹脂エマルジョン粘着剤組成物（粘着剤組成物 B 1）を得た。

粘着剤組成物 B 2（比較例）： シェル重合の際に不飽和カルボン酸のみを使用した場合

シェルを形成する水溶性ポリマーを重合する際に、前記フラスコに、脱イオン水 100.0 重量部、およびアクリル酸 12.0 重量部を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら 70℃まで昇温した後、過硫酸アンモニウム（重合開始剤）0.5 重量部を添加し重合反応をさせた以外は、粘着剤組成物 A 1 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 B 2 を得た。

粘着剤組成物 B 3（比較例）： シェル重合の際にヒドロキシル基含有モノマーのみを使用した場合

シェルを形成する水溶性ポリマーを重合する際に、前記フラスコに、脱イオン水 100.0 重量部、およびメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 12.0 重量部を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら 70℃まで昇温した後、過硫酸アンモニウム（重合開始剤）0.5 重量部を添加し重合反応をさせた以外は、粘着剤組成物 A 1 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 B 3 を得た。

粘着剤組成物 B 4（比較例）： コアの重合後に中和を行う場合

シェルを形成する水溶性ポリマーの調製のために使用するモノマーの内、アク

リル酸 2-ヒドロキシエチルの代わりにメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 9 重量部を使用し、かつ、コアポリマーを形成する際にトリエタノールアミンを滴下せずに重合反応させ、その重合反応後にトリエタノールアミン 1.0 重量部を添加して pH を 4 に調整した以外は、粘着剤組成物 A 1 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 B 4 を得た。

粘着剤組成物 B 5 (比較例) : シェルの重合の際に中和を行う場合

シェルを形成する水溶性ポリマーを重合する際に、前記フラスコに、脱イオン水 100.0 重量部、アクリル酸 3.0 重量部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 9.0 重量部を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら 70℃まで昇温した後、過硫酸アンモニウム (重合開始剤) 0.5 重量部とトリエタノールアミン 1.0 重量部とを添加して重合反応を行った以外は、粘着剤組成物 A 1 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 B 5 を得た。

粘着剤組成物 B 6 (比較例) :

コアを形成するポリマーの調製のために使用するモノマー混合物を、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 12.0 重量部と、アクリル酸ブチル 22.5 重量部と、アクリル酸-2-エチルヘキシル 63.5 重量部と、メタクリル酸 2.0 重量部とからなるモノマー混合物に変更した以外は、粘着剤組成物 B 1 の場合と同様の手順で調製を行い、粘着剤組成物 B 5 を得た。

以上の各粘着剤組成物の組成をまとめると、表 1 および表 2 に示されるとおりであった。なおこれら表における値は全て重量部を表す。

表 1

		粘着剤組成物													
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14
シェール	水	100	100	80	80	80	100	80	80	80	80	80	100	100	100
	AA	3	3	3			3	3	5	8	3	8	3	3	3
	MAA				5	9			7	4	9	20			
	2-HEMA														
	2-HEA	9	9	9		3	9	9					20	9	9
	AM				7										
	R-SA (A)		0.1												
	小計	112.0	112.1	92.0	92.0	92.0	112.0	92.0	92.0	92.0	92.0	108.0	123.0	112.0	112.0
コア	水	0	0	20	20	20	0	20	20	20	20	20	0	0	0
	BA	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	81	33.5	22.5	22.5	60	22.5	39	22.5	22.5
	2-EHA	63.5	63.5	63.5	63.5	63.5		30	63.5	63.5	12	63.5	18	63.5	63.5
	MAA	2	2	2	2	2	2	2	2	2	10	2	20	2	2
	MA						5	22.5							
	R-SA (A)			0.1				0.1	0.1	1		1			
	R-SA (B)				0.1										
	R-SA (C)					0.1					1				
	N-SA (D)														
	25%アンモニア水														
	トリエタノールアミン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1.5	2	4	1.5
	水酸化ナトリウム														
	小計	89.0	89.0	89.1	89.1	89.1	89.0	89.1	89.1	90.0	84.0	90.5	79.0	92.0	89.5
	合計	201.0	201.1	181.1	181.1	181.1	201.0	181.1	181.1	182.0	176.0	198.5	202.0	204.0	201.5

表 2

		粘着剤組成物					
		B1	B2	B3	B4	B5	B6
シエル	水	80	100	100	100	100	80
	AA		12		3	3	
	MA						
	2-HEMA			12	9	9	
	2-HEA						
	R-SA (A)	0.1					0.1
コア	トリエタノールアミン					1	
	小計	80.1	112	112	112	113	80.1
	水	20	0	0	0	0	20
	MAA						
	BA	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
	2-EHA	63.5	63.5	63.5	63.5	63.5	63.5
合計	MAA	2	2	2	2	2	2
	2-HEMA						12
	R-SA (A)	0.1					0.1
	トリエタノールアミン	1	1	1	1		1
	水酸化ナトリウム						
	小計	109.1	89	89	89	88	121.1
合計		189.2	201	201	201	201	201.2

ガラス転移点 (T_g) および pH の測定

前記より得られた各粘着剤組成物のコアポリマー部分のガラス転移点 (T_g) を、FOXの式により計算して求めた。また、各粘着剤組成物のpHもそれぞれ測定した。

粘着シートの作成

表面をコロナ処理した厚み25 μmのPETフィルム（商品名ルミラー#25，東レ株式会社より入手可能）上に、前記より得られた各粘着剤エマルジョンを塗工して、100℃で1分間乾燥し、各粘着剤組成物について粘着シートを得た。いずれの場合も、粘着剤組成物の塗工量は乾燥重量で約20 g/m²とした。

評価試験

粘着剤組成物A1～A12および粘着剤組成物B1～B6を用いて得られた各粘着シートについて、以下の粘着物性を調べ評価した。またこれら粘着物性の結果から粘着シート等の用途に使用する場合に好ましい物性のバランスを粘着物性バランスとして総合的に評価した。また粘着剤組成物の膨潤性についても評価した。

評価試験a： 接着力

幅25 mm、長さ100 mmに切断した粘着シートを、紙やすり#400（永塚工業株式会社製）で研磨した厚さ2.0 mmのステンレス板（SUS304）に貼着し、24時間放置した。その後に、温度23℃、湿度65%RHの環境下において、剥離速度300 mm/minの条件で180度剥離強度を測定した。なお剥離強度は、JIS Z 0237に規定されている方法にしたがって測定され、単位N/25mmで表される。

評価試験b： 凝集力

幅25 mm、長さ100 mmに切断した粘着シートを、紙やすり#400で研磨した厚さ2.0 mmのステンレス板（SUS304）に、貼り合わせ面積が2

5 mm×25 mmとなるように貼着した。次いで該粘着シートとステンレス板について、40℃の環境下において、1 kgの荷重をかけ、粘着シートがステンレス板より落下するまでの時間（分）を測定した。

評価試験c： タック

J・Dow式ローリングボール法（JIS Z 0237）にて、温度23℃、湿度65%RHの環境下において、傾斜式ボールタック測定装置を用いて、タック（玉No.）を測定した。

粘着物性バランスの評価

前記評価a～cの測定結果に基づいて、粘着物性バランスを判定した。判定は以下のような基準に基づいて行った。すなわち、粘着物性バランスの判定にあたっては、前記評価項目である接着力、凝集力およびタックについて得られた結果を、優、良、不良の3段階で評価し、全ての評価項目について「優」であると判断された場合は、粘着物性バランスが非常に良好である（すなわち「AA」）とした。また、前記評価項目についていずれか一つでも「良」である場合には、粘着物性バランスが良好である（すなわち「A」）とし、さらに前記評価項目についていずれか一つでも「不良」である場合には、粘着物性バランスが不良である（すなわち「C」）とした。すなわち、粘着物性バランスは以下の通りに判定した。

AA： 非常に良好

A： 良好

B： 粘着シートへの使用が許容される範囲

C： 不良

評価試験d： 水膨潤性

ガラス板（スライドガラス、松波ガラス株式会社製）に、得られた各粘着剤組成物を、アプリケーション（ヨシミツ精機株式会社製）を用いて塗工量が20 g/m²となるようにそれぞれ塗布し、これらを24時間放置した。その後、23℃

の水道水に 1 時間浸漬した後、ガラス板上に形成された各粘着剤組成物皮膜の膨潤状態を観察した。結果は以下の基準に基づいて判定した。

A : 皮膜が膨潤し容易に除去できる

B : 皮膜が部分的に膨潤している

C : 粘着剤組成物皮膜が膨潤せず容易に除去できない

以上の結果は表 3 および表 4 に示されるとおりであった。

なお、これらの表において、各省略表示はそれぞれ下記の通りのものを表す。

AA : アクリル酸

MAA : メタクリル酸

2-HEMA : メタクリル酸ヒドロキシエチル

2-HEA : アクリル酸 2-ヒドロキシエチル

AM : アクリルアミド

BA : アクリル酸ブチル

2-EHA : アクリル酸 2-エチルヘキシル

MA : アクリル酸メチル

R-SA(A) : 重合性乳化剤（反応性乳化剤）A

R-SA(B) : 重合性乳化剤（反応性乳化剤）B

R-SA(C) : 重合性乳化剤（反応性乳化剤）C

N-SA(D) : 非反応性乳化剤 D

表 4

		粘着剤組成物					
		B1	B2	B3	B4	B5	B6
コアポリマーのT _g		-64	-64	-64	-64	-64	-53
pH		6.8	2.7	3.1	4.2	4.4	6.6
粘着物性	接着力(N/25mm)	11.4	5.6	7.1	8.1	8.6	4.8
	凝集力(min)	880	230	110	30	11	33
	タック(玉No.)	9	<1	3	1	1	<1
	バランス	AA	C	A	C	C	C
膨潤性		C	C	C	C	A	C

請 求 の 範 囲

1. コア・シェル構造を有する重合体粒子を含有する合成樹脂エマルジョンであって、

シェルが、不飽和カルボン酸と親水性モノマーとの共重合体からなり、

コアが、重合後に得られる共重合体のガラス転移点 (T_g) が -20°C 以下となるようにモノマーが選択された、ラジカル重合性主モノマーとラジカル重合性官能性モノマーとからなるモノマー混合物の共重合体からなり、かつ

不飽和カルボン酸と親水性モノマーとを水性媒体中において重合させることにより得られる共重合体水溶液であって中和していない水溶液に、コアの形成に用いられる前記モノマー混合物と、 pH 調整剤とを添加し、重合反応を行うことにより得られることを特徴とする、合成樹脂エマルジョン。

2. 易水膨潤性粘着剤組成物の主成分として用いられる、請求項 1 に記載の合成樹脂エマルジョン。

3. 前記共重合体水溶液の存在下において行われる前記モノマー混合物の重合反応が、乳化重合反応である、請求項 1 または 2 に記載の合成樹脂エマルジョン。

4. 前記モノマー混合物を、乳化モノマー溶液として前記重合体水溶液に添加する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の合成樹脂エマルジョン。

5. pH が 7 以下である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の合成樹脂エマルジョン。

6. 不飽和カルボン酸がアクリル酸であり、かつ、親水性モノマーが (メタ) アクリル酸ヒドロキシエステルである、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の合成樹脂エマルジョン。

7. pH調整剤が、アルカリ金属塩、アンモニア、およびアミンからなる群より選択される1種以上のものである、請求項1～6のいずれか一項に記載の合成樹脂エマルジョン。

8. 請求項1～7のいずれか一項に記載の合成樹脂エマルジョンを主成分として含んでなる、易水膨潤性粘着剤組成物。

9. 請求項8に記載の易水膨潤性粘着剤組成物を基材シート表面に塗布してなる、粘着シート。

10. シェルが不飽和カルボン酸と親水性モノマーとの共重合体からなり、かつコアがラジカル重合性主モノマーとラジカル重合性官能性モノマーとからなるモノマー混合物の共重合体からなるコア・シェル構造を有する重合体粒子を含有する合成樹脂エマルジョンの製造方法であって、

不飽和カルボン酸と親水性モノマーとを用意し、

これらを水性媒体中において重合させることにより共重合体水溶液を得、

該共重合体水溶液を中和することなく、ここに、コアの形成に用いられる前記モノマー混合物とpH調整剤とを添加して、乳化重合反応を行って、合成樹脂エマルジョンを得る（ここで、前記モノマー混合物は、それを重合した後に得られる共重合体のガラス転移点（ T_g ）が -20°C 以下となるように選択されたモノマーからなる）、

ことを含んでなる、方法。

11. 前記モノマー混合物を前記重合体水溶液に添加するに際して、前記モノマー混合物を乳化剤を用いて乳化モノマー溶液として添加することを含んでなる、請求項10に記載の合成樹脂エマルジョンの製造方法。

12. 請求項1～7のいずれか一項に記載の合成樹脂エマルジョンを用いて、

基材と、目的とする被着体とを接着させることを含んでなる、接着方法。

13. 請求項8に記載の易水膨潤性粘着剤組成物を基材シート表面に塗布して、粘着シートを形成させ、

該粘着シートを目的とする被着体に貼り合わせることを含んでなる、粘着シートの接着方法。

14. 目的とする被着体に貼り合わせられた請求項9に記載の粘着シートの粘着剤組成物塗布部に、水を適用することにより、該粘着剤組成物を膨潤させ、

粘着剤組成物が膨潤化した粘着シートを被着体から剥離させることを含んでなる、粘着シートの剥離方法。

15. 粘着剤として使用するための、請求項1～7のいずれか一項に記載の合成樹脂エマルジョンの使用。